

Obtenção de Esmaltes de Aspecto Metálico em Revestimentos Cerâmicos Fabricados por Monoqueima

M. J. Cabrera, V. Montíns, A. Foó, P. Balfagón

Vidres, S. A. Ctra.Onda Km.3.400 Apto.141 12540 Villarreal, Castellón - Espanha
vidres@vidres.com

Resumo: Tem sido desenvolvida uma grande quantidade de produtos para a decoração de revestimentos cerâmicos com aspecto metalizado, carentes de metais nobres em sua composição e adaptados às técnicas habituais de fabricação de revestimentos por monoqueima. No presente estudo é realizado uma análise do estado da técnica, são indicadas as vantajosas contribuições e se aprofunda na caracterização das fases cristalinas responsáveis pelo efeito metalizado, assim como, de sua evolução com os diferentes parâmetros dos ciclos de queima.

Palavras-chave: revestimentos, esmaltes, metálico

1. Introdução

No presente trabalho foi desenvolvido uma linha de produtos para a decoração de materiais cerâmicos, considerando a estética dos metais quanto ao brilho, reflexo metálico e colorações, com todas as vantagens que os produtos cerâmicos apresentam por sua facilidade de coloração, reposição, transporte, capacidade isolante térmica e acústica, etc; vantagens relacionadas às características técnicas das peças, muito superiores às lâminas ou placas de metais e consideráveis vantagens estéticas com infinidade de possibilidades decorativas sobre os revestimentos cerâmicos.

Esta gama de produtos, cujo estudo e desenvolvimento se iniciaram no ano 2000 e continuam sendo ampliados e melhorados, apresenta muitas inovações para a decoração de revestimentos cerâmicos fabricados por monoqueima, em comparação com as decorações realizadas mediante adição de metais nobres, utilização de formulações com chumbo, utilização de técnicas de redução ou queima específica em menor temperatura (terceira queima), etc.

Por outro lado, as desvantagens relacionadas à corrosão das lâminas de metais desgastadas pela ação atmosférica, não têm lugar nas peças cerâmicas, uma vez que estas, ao apresentar porosidade praticamente nula, são completamente inertes aos agentes atmosféricos (ar, água, gelo, gases, etc.) e portanto não variam com o tempo.

A grande quantidade de produtos desenvolvidos, isentos de metais nobres em sua formulação, apresentam uma composição química na qual participam como óxidos principais: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e P_2O_5 . As formulações são modificadas para se obter as colorações e aspectos desejados e estarem adaptadas às necessidades estéticas das peças.

Mediante as misturas pertinentes das matérias-primas utilizadas e sua posterior queima se obtém na superfície da peça uma fase cristalina de fosfato de ferro de estrutura modificada e com uma orientação preferencial muito evidente, que confere aos revestimentos os efeitos anteriormente mencionados. Dada a escassez de bibliografia referente a esta fase cristalina, tem sido necessário um árduo estudo sobre sua formação, microestrutura, etc.

Por outro lado, tem sido necessário um amplo estudo dos ciclos de queima, com especial atenção à etapa de resfriamento onde ocorre a cristalização de fosfato de ferro, adaptando as formulações aos ciclos de queima habituais dentro do setor cerâmico.

Por sua vez, tem sido desenvolvida uma série de produtos (engobes, esmaltes, granilhas, tintas serigráficas) para complementar esta gama de esmaltes com efeito metalizado, realizando estudos de diferentes composições, com a finalidade de obter as mais adequadas para conferir à peça final as texturas, brilhos, aspectos e colorações desejadas.

Também se tem trabalhado com diferentes aplicações do esmalte metálico (campana, aerógrafos, discos), assim como com diferentes técnicas de serigrafia (telas planas, decorações com máquinas rotativas sob distintas condições de pressão do rolo, tipos de incisões por laser, estudos de densidade e viscosidade das próprias formulações de tintas, etc...). Isto, aliado aos estudos dos desenhos mais inovadores e os formatos adequados, tem permitido obter uma ampla gama de modelos.

2. Histórico

Desde então a produção de peças cerâmicas com aspectos metálicos e reflexos dourados, cromados e prateados não tem cessado, utilizando estes efeitos no desenvolvimento estético de listelos, peças especiais e azulejos de pequeno tamanho.

A produção deste tipo de efeito se realiza principalmente de duas formas:

- Aplicando uma solução de metais nobres (ouro, prata, platina), ao azulejo já acabado e voltando a queimar o mesmo a baixa temperatura (técnica de terceira queima), com o elevado custo que isto implica, tanto de matérias-primas como no processo de produção; e
- Utilização de fornos cerâmicos com atmosfera redutora (método tradicional) com elevada instabilidade dos feitos obtidos, tais como produção de gases não desejados procedentes da redução.

As composições habitualmente utilizadas para a obtenção do aspecto metálico são compostos de metais nobres na forma de preparados brilhantes, preparados para aplicar em forma de spray ou pastas, ou ainda de substâncias em pó. A maioria destes preparados contém enxofre e substâncias orgânicas que em muitos casos podem conter mercúrio, por outro lado, todos os compostos de prata são tóxicos. Isto provoca um grande impacto ambiental tanto na manipulação dos produtos como nos resíduos gerados no processo produtivo. Além de tudo, podem ser destacadas as baixas características técnicas e falta de estabilidade no que diz respeito ao aspecto e coloração de revestimentos cerâmicos com efeitos metalizados obtidos com estes tipos de produtos.

3. Objetivo do Estudo

O principal objetivo dos estudos realizados tem sido o desenvolvimento de uma linha de produtos para a decoração de materiais cerâmicos, com efeitos semelhantes aos que produzem os metais

no que diz respeito ao brilho, reflexo metálico e colorações, com a finalidade de poder competir com este tipo de material e ampliar a oferta dos revestimentos cerâmicos.

Este objetivo foi traçado com base em quatro premissas:

- Não utilizar metais nobres na formulação dos produtos desenvolvidos;
- Conseguir que os produtos obtidos se adaptem às tecnologias atuais de fabricação de revestimentos e azulejos cerâmicos por monoqueima, evitando a utilização de técnicas de queima suplementares e adaptando-os às técnicas de esmaltação e decoração, habituais do setor;
- Conferir aos produtos as características técnicas adequadas; e
- Barateamento dos custos tanto de matérias-primas como do processo de obtenção, proporcionando uma maior competitividade destes produtos.

4. Materiais e Caracterização

4.1. Materiais

Para o desenvolvimento desta grande quantidade de produtos não se utilizou metais nobres em suas formulações. Os intervalos de composições da mistura de óxidos que compõem quimicamente o produto, expressos em porcentagens (em peso), são encontrados na Tabela 1.

Mediante os tratamentos adequados das misturas de matérias-primas foi obtido uma gama de produtos: fritas, esmaltes (líquidos, atomizados, granulados), serigrafias e granilhas.

Os produtos obtidos, dependendo do desenho a ser feito, são aplicados seguindo as técnicas habituais empregadas pelo setor de fabricação de revestimentos cerâmicos:

- Aplicações via úmida: na forma de esmalte a campana, discos ou aerógrafo;
- Aplicações via seca: na forma de granilha, atomizado e granulado; e
- Aplicações serigráficas: em telas planas e máquinas rotativas.

Os produtos destacados têm sido adaptados às temperaturas de queima dos clientes, desde temperaturas e ciclos de biqueima rápida até temperaturas e ciclos de porcelanato, utilizando os suportes adequados para cada ciclo de queima.

4.2. Caracterização

Os equipamentos utilizados para a caracterização das diferentes composições ensaiadas são:

- Espectrofotômetro de fluorescência de raios X, Philips Magi-X, para a caracterização química de amostras, matérias-primas e impurezas presentes;
- Difração de raios X (DRX), para a identificação das estruturas cristalinas; e
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV), conectado a um equipamento de microanálise por dispersão de energia de raios X (EDX), para a observação e microanálise das amostras obtidas.

Os diferentes revestimentos utilizados, também foram submetidos aos ensaios habituais que se realizam sobre o produto acabado, seguindo a metodologia estabelecida pela norma existente.

Para avaliar a resistência à corrosão foram realizados os seguintes ensaios:

- Ensaio em câmara salina, a 35 °C e saturação de NaCl, com um pH entre 6,5 e 7,2;
- Ensaio em câmara umidostática a 30 °C com saturação de 100% de umidade e tempo de permanência de 1008 horas; e
- Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina acética. UNE-112-017, ISSO 9227.

A corrosão foi quantificada segundo a norma ISSO 4540 analisando as amostras através da microscopia óptica (MO).

5. Resultados

5.1. Caracterização do vidro

Com a finalidade de determinar quais são as fases cristalinas responsáveis pelo efeito metalizado foram realizadas as seguintes caracterizações:

5.1.1. Identificação, mediante difração de raios X, dos componentes cristalinos do esmalte cru

Os componentes cristalinos identificados no esmalte cru são encontrados na Figura 1.

5.1.2. Identificação, mediante difração de raios X, dos componentes cristalinos do esmalte queimado

A identificação foi realizada mediante a realização de duas análises de difração, uma da superfície da peça queimada e outra da camada de esmalte queimado na forma de pó, sendo esta última a que permitiu identificar como pico mais intenso o fosfato de ferro.

O fato de, o difratograma correspondente à superfície da peça queimada apresentar baixa intensidade dos picos, está relacionada a uma cristalização muito superficial e ao mesmo tempo muito orientada.

Há de se destacar, que embora o pico mais intenso do difratograma corresponda à fase cristalina fosfato de ferro com estrutura $(Fe_2Fe(P_2O_7)_2)$, aparecem outros dois picos relacionados com este e que seguem a mesma tendência cuja identificação é impossível de acordo com as tabelas cristalográficas. Isto nos indica que a estrutura desta fase não é exatamente $(Fe_2Fe(P_2O_7)_2)$, porque estamos falando de um fosfato de ferro de estrutura modificada e com distintos estados de oxidação do ferro, não contemplado com tais modificações nas tabelas cristalográficas, devido a escassez de bibliografia e estudos sobre a mesma.

Na Figura 2 observa-se a comparação dos difratogramas obtidos.

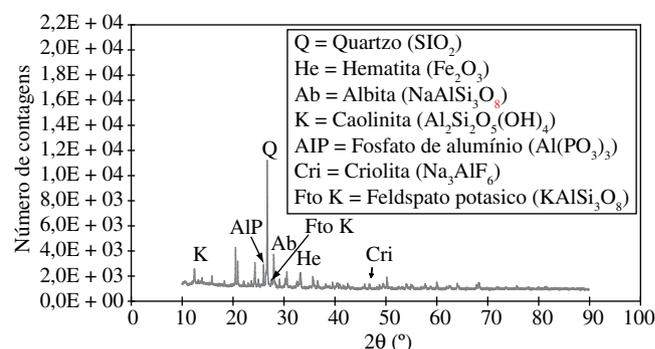


Figura 1. Difratograma do esmalte cru.

Tabela 1. Intervalos de composições de óxidos (% em peso) presentes nos esmaltes produzidos.

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Li ₂ O (%)	ZrO ₂ (%)	ZnO (%)
24-51	7-21	10-30	7-27	0-7	0-6	0-8	0-8	0-6	0-10	0-10

5.1.3. Análise da superfície do vidroado mediante microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A análise foi realizada em peças industriais. Nas Figuras 3 e 4 estão presentes as imagens de distintas regiões da superfície da peça.

Na Figura 3 se observa a existência de algumas regiões de tonalidade mais clara (A e B), onde se encontram concentrados, principalmente: fósforo, cálcio e ferro. Quanto mais clara é a região, maior conteúdo de ferro existe nela, portanto as zonas do tipo B contêm menos ferro que as do tipo A. A matriz vítrea contínua, C, é composta principalmente por silício.

A forma das regiões mais claras recorda a uma separação de fases (tipo D), porém observando com detalhes algumas destas formas (exemplo E), pode-se notar a existência de um ordenamento. Levando em conta os resultados da difração de raios X, e das análises mediante EDX das zonas claras e escuras, se conclui que nas regiões do tipo A é encontrada a espécie cristalina correspondente ao fosfato de ferro de estrutura modificada.

Na Figura 4 é evidenciada outra imagem da superfície onde se pode observar que nas regiões de tonalidade mais clara (A), existem cristais aciculares (F), cuja análise revela que contêm maior quantidade de sódio que o resto da região clara, o que indica que estes cristais devem corresponder ao fosfato de sódio e ferro identificado mediante difração. Estes cristais aparecem nas zonas com maior concentração de ferro, estando relacionada à presença da espécie cristalina fosfato de ferro de estrutura modificada.

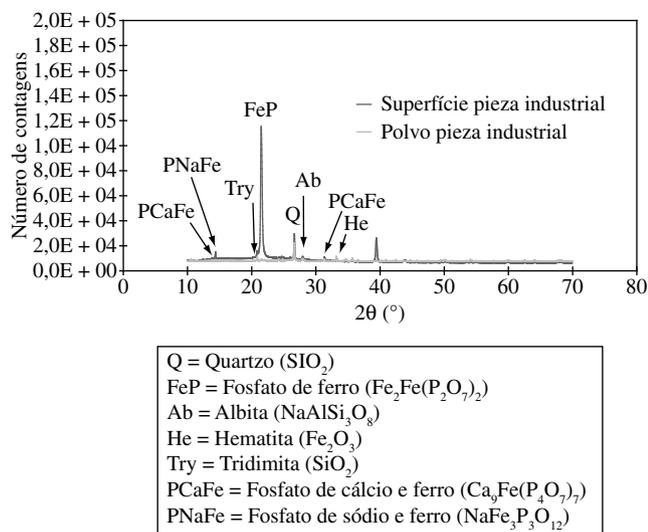


Figura 2. Superfície da peça industrial / Pó - peça industrial.

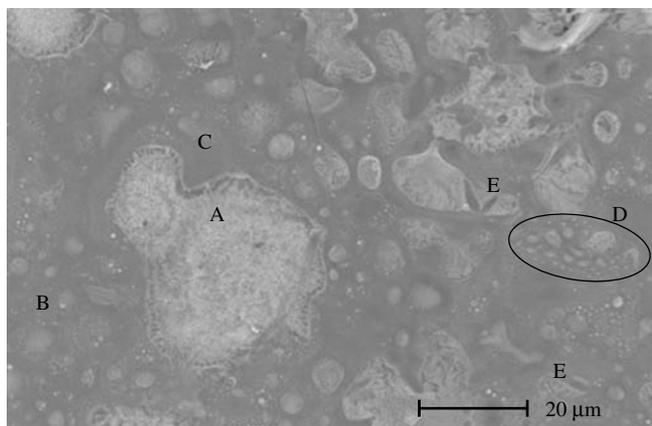


Figura 3. Superfície da peça industrial.

Na tentativa de aprofundar um pouco mais no estudo da formação desta fase cristalina, foi analisada a imagem de um lascamento provocado na borda da peça (Figura 5). A parte inferior direita da imagem corresponde à superfície da peça, enquanto que a parte superior esquerda corresponde à parte interna do esmalte. Nesta imagem se comprova que as regiões de tonalidade mais clara (A), se encontram na superfície do esmalte e aparentemente formavam um sobrenadante, como se estivessem migrando à superfície por diferença de densidade.

A superfície do esmalte contém maior quantidade de fósforo, cálcio e ferro, sendo o interior do esmalte mais rico em silício. Os pontos brancos (G), observados no interior do esmalte, correspondem a hematitas que não chegaram a se dissolver. As hematitas não se encontram nas regiões próximas à superfície, o que indica que nestas regiões estão dissolvidas, dando lugar à fase rica em fósforo, cálcio e ferro.

A Figura 6 mostra a seção transversal da camada de esmalte. Nela é possível observar a existência de hematitas (G) e partículas de quartzo (H), na parte inferior da camada de esmalte. Também são observadas regiões onde se concentram fósforo, cálcio e ferro (A), sendo este último procedente da dissolução das hematitas. Estas regiões se encontram no vidroado, cobrindo a superfície. Sobre estas regiões (em contato com o ar) ocorre a formação da fase cristalina causando efeito metalizado que se trata de cristais de tonalidade muito clara e orientados.

5.1.4. Influência da etapa de resfriamento do ciclo de queima

Para a determinação da influência da etapa de resfriamento foram queimadas peças esmaltadas em mufla de laboratório a uma tempe-

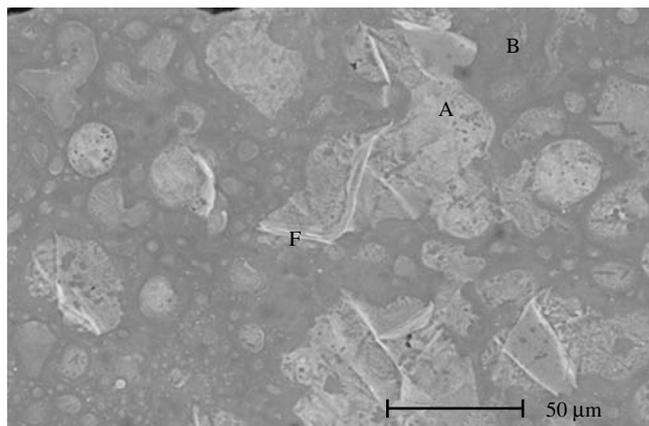


Figura 4. Superfície da peça industrial.

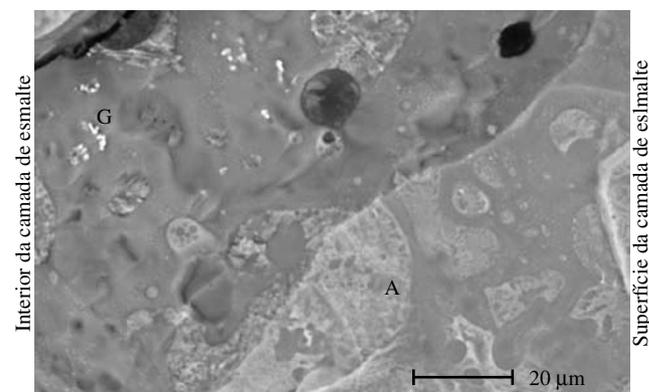


Figura 5. Observação de um lascamento provocado na borda da peça industrial.

ratura máxima de 1190 °C, utilizando um patamar de 8 minutos e realizando em seguida dois tipos de resfriamento: um normal e outro rápido (extração da peça após o tempo transcorrido a temperatura máxima e resfriamento a temperatura ambiente).

As peças obtidas mediante resfriamento no interior do forno apresentaram aspecto metálico, entretanto, as peças obtidas mediante resfriamento rápido apresentaram uma coloração escura sem aspecto metálico.

As peças obtidas foram analisadas por MEV e difração de raios X da superfície (Figura 7). Pode-se dizer que a espécie responsável pelo aspecto metálico é o fosfato de ferro de estrutura modificada, o qual apresenta uma intensidade consideravelmente superior com o resfriamento normal.

Nas imagens obtidas pode-se observar que praticamente toda a superfície está coberta pela fase mais clara observada na peça industrial (A). É possível notar na peça com resfriamento normal, que esta fase apresenta uma cristalização do tipo dendrítica que corresponde ao fosfato de ferro de estrutura modificada (Figura 8), e que não pode ser observada na superfície da peça obtida empregando o resfriamento rápido (Figura 9).

5.1.5. Influência do fósforo sobre desenvolvimento do efeito. Evolução das fases com a temperatura de queima.

Foi feita a queima das peças esmaltadas em mufla de laboratório utilizando diferentes temperaturas de queima, parando o ciclo térmico quando se alcançava a temperatura programada, e realizando

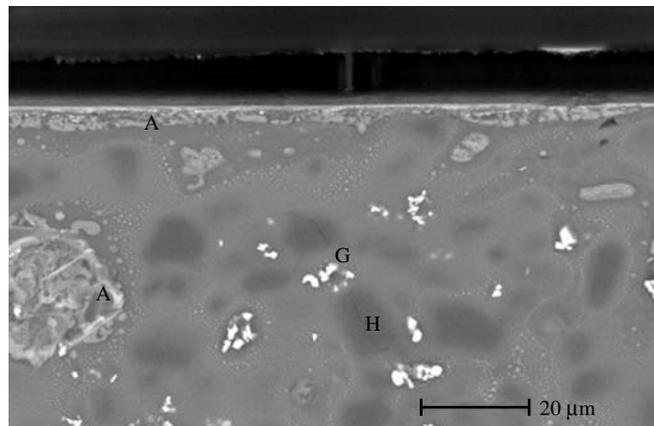


Figura 6. Observação da seção transversal da camada de esmalte da peça industrial.

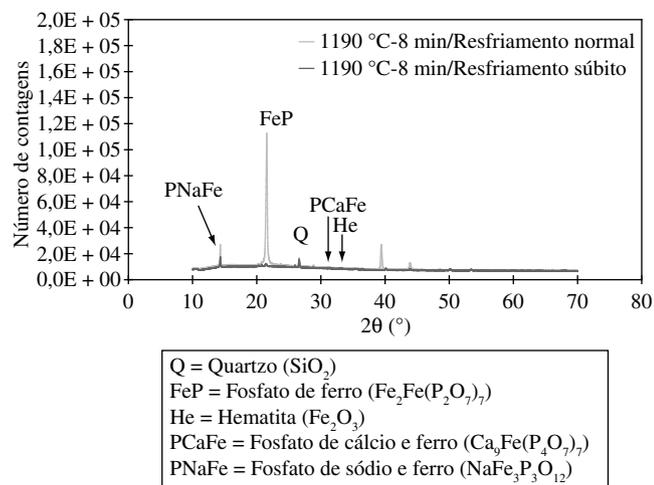


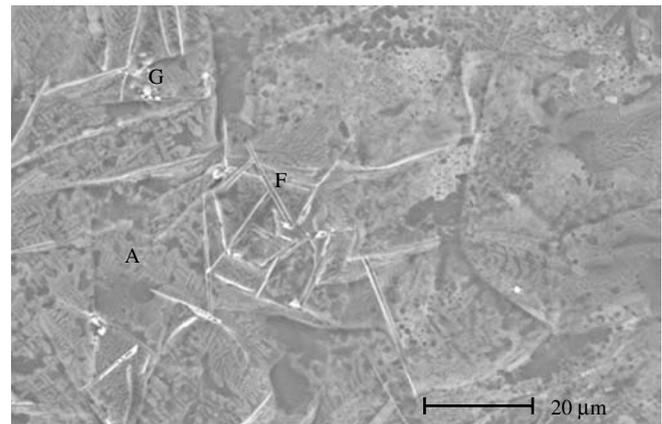
Figura 7. Comparação entre os ciclos de resfriamento a 1190 °C.

resfriamento normal dentro do forno. As temperaturas ensaiadas foram: 1000, 1100, 1140, 1170, 1190 e 1220 °C.

As peças foram identificadas de acordo com a temperatura de queima e 0'. A DRX resultante destas amostras está presente na Figura 10, onde é possível observar a evolução do pico da fase cristalina fosfato de ferro, o qual está relacionado com o aspecto da peça (quanto maior a intensidade do pico maior é o aspecto metálico).

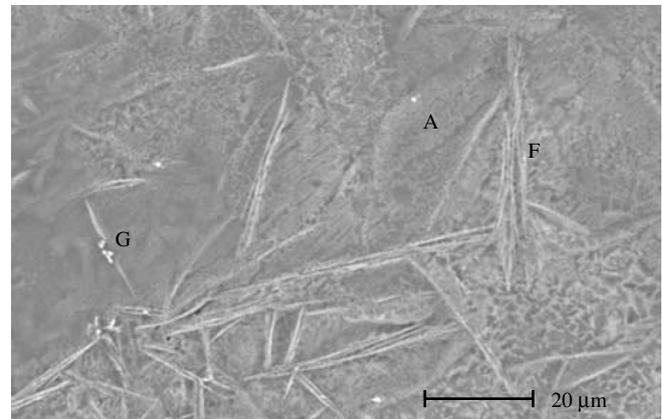
Através da observação das imagens obtidas por MEV é possível notar que para a peça queimada a 1000 °C, Figura 11, se observa a presença de hematita (G), e cristais aciculares (F) que correspondem ao fosfato de ferro e sódio. Os cristais aciculares aparentam se formar a partir das partículas de hematita, provavelmente devido à dissolução dos mesmos. As regiões mais claras (I), correspondem ao fosfato de ferro e cálcio.

Na temperatura de 1100 °C (Figura 12), se observa que a superfície apresenta hematita dissolvida, dando lugar à fase rica em fósforo, cálcio



Resfriamento normal

Figura 8. Superfície da peça a 1190 °C – 8'.



Resfriamento rápido

Figura 9. Superfície da peça a 1190 °C – 8'.

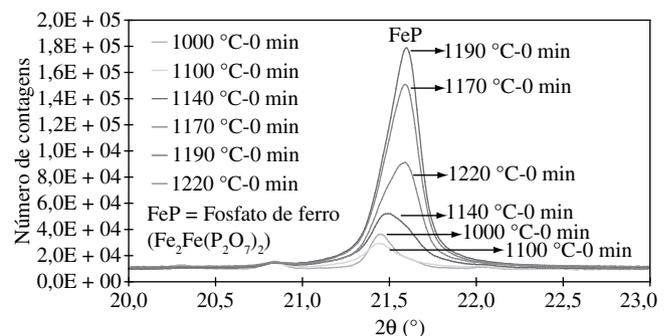


Figura 10. Comparação de séries de 1000 a 1200 °C.

cio e ferro, a qual cobre a superfície da peça. Pode-se notar ainda que já aparecem fases em forma de dendritas. Também é possível observar cristais aciculares de fosfato de ferro e sódio, os quais aparentam ser provenientes das regiões em que se encontravam as hematitas.

À medida que aumenta a temperatura de queima (Figura 13) as hematitas vão se dissolvendo, a fase rica em fósforo, cálcio e ferro vai se agrupando e praticamente toda a superfície fica coberta pela fase fosfato de ferro de estrutura modificada.

Se a temperatura continuar aumentando (Figura 14) ocorre a formação de uma coalescência desta fase, deixando à vista o interior da camada de esmalte. Isto faz com que em temperaturas muito elevadas sejam observadas regiões de coloração escura sobre a superfície da peça, que interrompem a continuidade do efeito metálico.

Por outro lado, na análise global das amostras obtidas em diferentes temperaturas, usando EDX, pôde-se observar um aumento da quantidade de Fe, Ca e P na superfície das peças à medida que aumenta a temperatura.

5.2. Estudo das características técnicas das peças obtidas

Os resultados relacionados às características técnicas das peças obtidas com estes produtos, ainda que dependam diretamente do desenho realizado, são apresentados na Tabela 2.

6. Conclusões

Tem sido desenvolvida uma linha de produtos, que conferem aos revestimentos cerâmicos fabricados por monoqueima, uma superfície com aspecto metalizado, reproduzindo o brilho, reflexo metálico e colorações características dos metais.

Nas formulações destes produtos (Formulações e Procedimentos para a obtenção de efeitos metálicos nos revestimentos cerâmicos e suas aplicações. Patente de Invenção espanhola N° 200000799, e Patente Internacional PCT/ES 00/00498), não se tem utilizado metais nobres, nem técnicas de queima suplementares, adaptando-se os

Tabela 2. Resultados dos ensaios realizados.

Ensaio em câmara salina a 35 °C e saturação de NaCl	Após 1008 h de exposição, não foram observadas alterações significativas na superfície.
Ensaio em câmara umidostática a 30 °C com saturação de 100% de umidade	Após 1008 h de exposição, não foram observadas alterações significativas na superfície.
Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina acética	Após 1008 h de exposição, não foram observadas alterações significativas na superfície.
Resistência química UNE-EN-ISO 10545-13	Mínimo GLB/GHB
Resistência ao manchamento UNE-EN-ISO 10545-14	Classe 5
Resistência à abrasão superficial UNE-EN-ISO 10545-7	Mínimo PEI III
Dureza ao risco escala Mohs UNE-67101	Mínimo Mohs 7

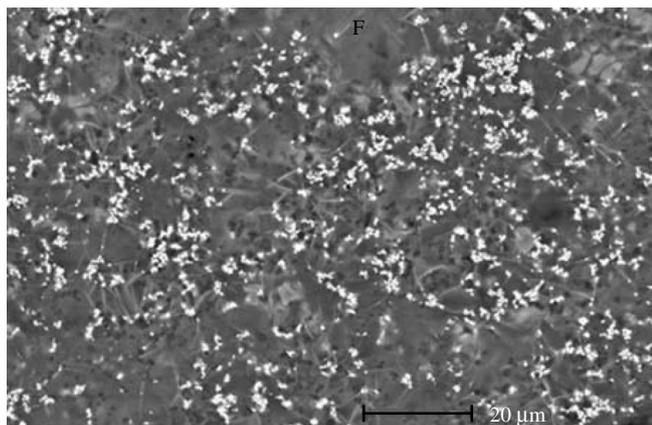


Figura 11. Superfície da peça a 1000 °C - 0'. Resfriamento normal.

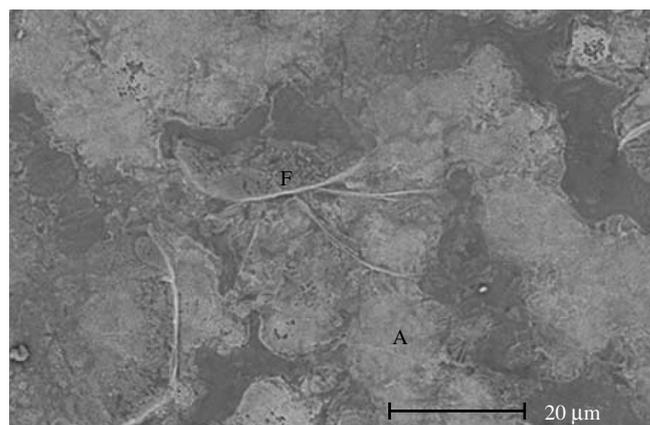


Figura 13. Superfície da peça a 1190 °C - 0'. Resfriamento normal.

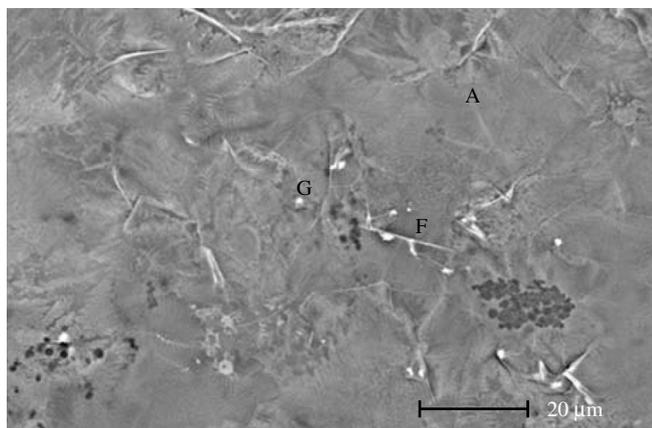


Figura 12. Superfície da peça a 1100 °C - 0'. Resfriamento normal.

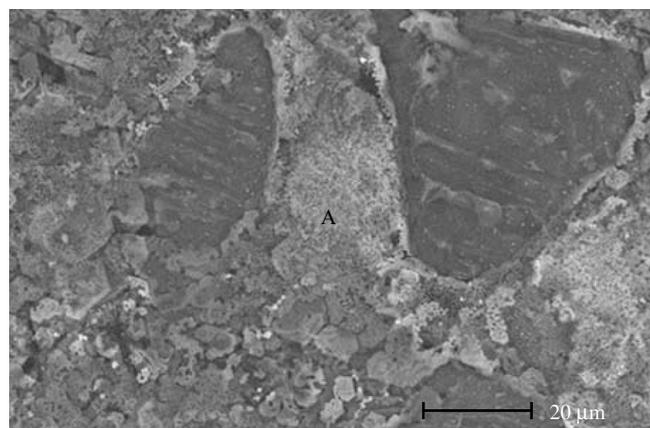


Figura 14. Superfície da peça a 1220 °C - 0'. Resfriamento normal.

produtos desenvolvidos às linhas de fabricação habituais do setor de fabricação de revestimentos cerâmicos por monoqueima.

A fase cristalina responsável pelo efeito é o fosfato de ferro com estrutura modificada, o qual se forma na superfície da peça, com uma orientação preferencial muito evidente.

Esta fase se forma durante o processo de resfriamento do ciclo de queima onde se concentram: fósforo, cálcio e ferro. A separação de fases se encontra situada na superfície da peça, e durante o processo de resfriamento, provoca a formação de fosfato de ferro, responsável pelo efeito. À medida que aumenta a temperatura de queima, mantendo o ciclo de resfriamento, a fase separada vai coalescendo, formando uma fase com elevada concentração de ferro a partir da qual se forma o fosfato de ferro.

Com respeito ao estado anterior da técnica de obtenção de aspectos metálicos sobre revestimentos, foi alcançada uma série de vantagens, como: barateamento dos custos, eliminação de problemas ambientais e melhora das características técnicas, destacando deste modo a estabilidade e reprodutibilidade dos produtos.

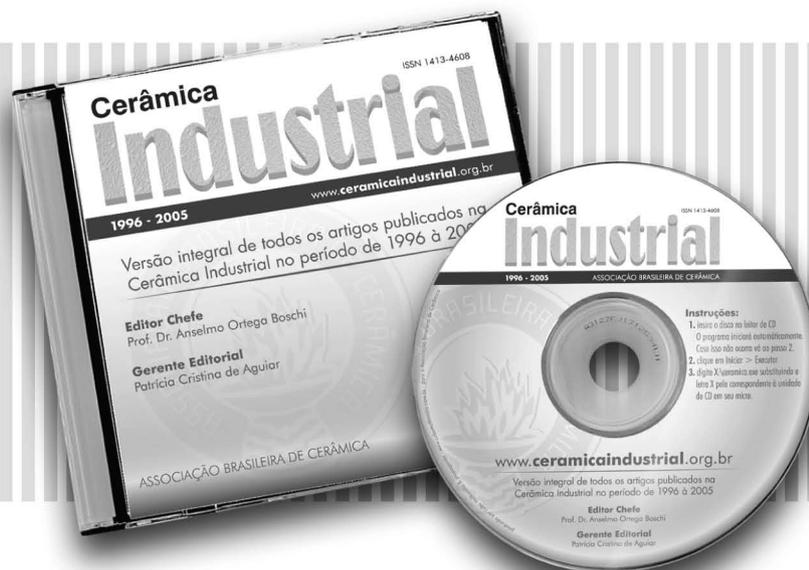
Com o presente trabalho pôde-se conferir ao setor cerâmico uma nova gama de produtos diferenciais, de modo que se possibilitasse continuar competindo com os outros materiais de construção.

Como exemplo da aplicação industrial destes produtos, pode ser citado o projeto “Corten”, cujo objetivo tem sido a fabricação de revestimentos cerâmicos destinados tanto a pavimentos como recobrimentos e em particular ao recobrimento de exteriores do tipo fachadas auto-ventiladas, com a moderna estética do aço “corten”, produto em plena fase expansiva, cuja utilização começa a generalizar-se por parte dos arquitetos que buscam uma estética “industrial” e de vanguarda.

Referências

1. Matthes, W. E. **Vidriados cerâmicos**. Ed. Omega, 1990.
2. Huerta, E. O. Corrosión y degradación de materiales. **Síntesis**, 1997.
3. Rincón, J. M.; Callejas, P. Aventurine optical effects produced at the surface of basalt and mica-amblygonite glass-ceramics. **Revista della Staz Sper Vetro**, 1989.
4. Ray, C. S. Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses. **J. Non-Crystalline Solids**, pg. 249, 1999.
5. Mcmillan, P. W. Glass-ceramics. **Academic Press**, 1979.

cd-rom Cerâmica Industrial



Todos os artigos completos já publicados pela revista Cerâmica Industrial de 1996 a 2005. O cd-rom da revista possibilita uma fácil busca pelos artigos através de palavras-chaves, títulos e autores e possui um prático índice de autores.

Preço de lançamento
R\$ 32,00
+ frete

Adquira o seu através do site:

www.infocentral.com.br/loja/cerind